

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-217946
(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

C08L 33/14
C08F 2/44
C08G 59/20
C08L 33/06
C08L 63/00
C08L 71/02
C09D133/06
C09D133/14
C09D163/00
C09D171/02
C09J133/06
C09J133/14
C09J163/00
C09J163/00
C09J171/02

(21)Application number : 07-029265
(22)Date of filing : 17.02.1995

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD
(72)Inventor : DOI MAKOTO
YANAGI MASATO
UCHIDA HIROMI
KAWASHIMA YOSHINORI

(54) LIQUID RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonsolvent liq. resin compsn. which can form a film by a conventional film-forming method and can be cured by thermal drying even without using a curative by compounding specific liq. resins.

CONSTITUTION: This compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. liq. resin with 40-900 pts.wt. another liq. resin. The first resin is a copolymer made from 30-95wt.% monomer component comprising a monomer represented by the formula: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CR}_1)\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m\text{R}_2$ (wherein R1 is H or CH3; R2 is H or 1-4C alkyl; n is 1-3; and m is 4-25) and/or a monomer represented by the formula: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_3$ (wherein R3 is 4-22C alkyl), 5-70wt.% monomer component comprising an epoxidized polymerizable vinyl monomer and/or a carboxylated polymerizable vinyl monomer, and 0-20wt.% other polymerizable vinyl monomer and has a number average mol.wt. of 10,000-200,000. The second resin is represented by the formula: $\text{R}_4\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m\text{R}_5$ (wherein R4 and R5 are each H, 1-5C alkyl, aryl, or epoxy; n is 1-3; and m is 4-22).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217946

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/14	L J B		C 0 8 L 33/14	L J B
C 0 8 F 2/44	M C S		C 0 8 F 2/44	M C S
C 0 8 G 59/20	N H P		C 0 8 G 59/20	N H P
C 0 8 L 33/06			C 0 8 L 33/06	
63/00	N J P		63/00	N J P
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-29265

(22)出願日 平成7年(1995)2月17日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 土肥 誠

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 柳 正人

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 内田 弘美

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状樹脂組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】従来より用いられている造膜方法、加熱乾燥を行っても溶剤の散逸の無い、硬化性の無溶剤液状樹脂組成物及び、上記液状樹脂組成物を無溶剤で製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】特定メタ（アクリル）酸エステル (A)、カルボキシル基を有する重合性ビニル化合物 (B)、エポキシ基を有する重合性ビニル化合物 (C)、およびその他の重合性ビニル単量体 (D) からなる、数平均分子量が10,000～200,000である共重合体100部に対してポリアルキレングリコールまたはその誘導体 (E) 40重量部～900重量部配合してなる液状樹脂組成物であり、150℃から260℃に加熱することにより相互に反応し、硬質な塗膜となる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (A-1) および／または一般式 (A-2) で示される単量体 (A)

30～95重量%

一般式 (A-1) : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$
 R^2

(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 R^2 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 n は1～3の整数、 m は4～25の整数を示す。)

一般式 (A-2) : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-\text{R}^3$

(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 R^3 は4～22のアルキル基を示す。)

1分子中にエポキシ基を有する重合性ビニル単量体 (B) 及び／または1分子中にカルボキシル基を有する重合性ビニル単量体 (C)

5～70重量%

およびその他の重合性ビニル単量体 (D)

0～20重量%

を共重合せしめた、数平均分子量が10,000～20,000である液状樹脂100重量部に対して下記一般式 (E-1) で示される液状樹脂 (E) 40～900重量部を配合してなる液状樹脂組成物。

一般式 (E-1) : $\text{R}^4\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m\text{R}^5$

(式中、 R^4 、 R^5 は、それぞれ水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アリル基、エポキシ基、 n は1～3の整数、 m は4～22の整数を示す。)

【請求項2】 単量体 (A) ないし (D) のラジカル重合を液状樹脂 (E) 中で行うことを特徴とする請求項1記載の液状樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗料、インキ等の被膜形成材料、接着剤等の樹脂として溶剤を使わずに造膜し、硬質な塗膜を得ることができる液状樹脂組成物とその製造法に関する。

【0001】

【従来の技術】 従来、塗料、接着剤、インキ等の被膜形成材料用としては有機溶剤を含有する樹脂系が使われてきた。この従来からの樹脂系は、塗装、印刷工程などの造膜工程、および硬化乾燥工程で大量の有機溶剤を飛散することが知られている。地球環境また作業環境への関心の高まりとともに、有機溶剤の使用に対する制限が加えられるようになってきている。そのため被膜形成材料用樹脂の無溶剤化に関しても様々な対応策が打ち出されている。

【0002】 無溶剤化に用いられる樹脂系は、大きく分けるとプレカーサ系とポリマー系に分けられる。プレカーサ系は低分子量のモノマーやプレポリマーを用いることから低粘度の液状であり、従来の造膜法がそのまま使用できる。しかしながら、組成物中に低分子量物を含有するプレカーサ系では、低分子量物の飛散など安全衛生上さらに改善が望まれる。また物性面では、オリゴマー

2

領域の樹脂から構成される塗料の場合、硬化物特性をコントロールすることの困難さが知られており (室井宗一、「1992年度接着と塗装研究会講座」講演要旨集、p4、1993)、低粘性を保った上での分子量増加が望まれる。他方ポリマー系では、固体ポリマーを何らかの方法で液状にするか、あるいは造膜方法を変えることが必要となる。有機溶剤を使わないで液状にする代表的な従来法として、不揮発性の可塑剤により液状化するプラスチック系では硬い硬化物が得にくいことや可塑剤が移行するという問題点が指摘されている。また、エマルジョンやハイドロゾル等のラテックス系では、硬化物の不均一性や乾燥速度の遅さなどの問題点が指摘されている。現時点で最も有効とされている水溶性樹脂系においても乾燥速度が遅いことや耐水性、排水処理方法等に問題が残されている。またほとんどの水溶性樹脂系は顔料分散性や造膜性を向上するために10%以上の有機溶剤を含んでいる。また、粉体、ホットメルト樹脂系の場合には、従来の造膜方法による設備と大いに異なるために、新規の設備を導入する必要が生まれる。また、無溶剤型樹脂組成物と呼ばれているものも、合成時には有機溶剤を用いて、合成終了後に溶剤分を除去しているものがほとんどであり、余分な手間がかかる上に溶剤の一部は大気中に拡散してしまうため、安全衛生上好ましくない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は上記問題の解決について様々な樹脂系について鋭意研究を行なった結果、特定の (メタ) アクリル酸エステル、カルボキシル基を含む重合性不飽和単量体、エポキシ基を含む重合性不飽和単量体、およびその他の重合性ビニル化合物からなる共重合体を、末端変成したポリオキシアルキレン中に混合した樹脂組成物が従来より用いられている造膜方法、例えばロールコーターやナイフコーターで造膜でき、なおかつ硬化剤を用いなくても従来ある加熱乾燥法により硬化させることができる無溶剤型液状樹脂組成物となることを見いだした。また、この組成物がラジカル重合時に有機溶剤を用いなくても良好に重合反応が進むことを見出し本発明に至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は下記一般式 (A-1) および／または一般式 (A-2) で示される単量体 (A) 30～95重量%

一般式 (A-1) : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$
 R^2

(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 R^2 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 n は1～3の整数、 m は4～25の整数を示す。)

一般式 (A-2) : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-\text{R}^3$

(式中、 R^1 は水素原子または CH_3 、 R^3 は4～22のアルキル基を示す。)

(3)

3

1分子中にエポキシ基を有する重合性ビニル単量体 (B) 及び/または1分子中にカルボキシル基を有する重合性ビニル単量体 (C) 5~70重量%

およびその他の重合性ビニル単量体 (D)

0~20重量%

を共重合せしめた、数平均分子量が10,000~200,000である液状樹脂100重量部に対して下記一般式(E-1)で示される液状樹脂(E)40~900重量部を配合してなる液状樹脂組成物に関する。さらに本発明は上記樹脂のラジカル重合を他の重合溶媒を用いずに行うことを特徴とする液状樹脂組成物の製造方法に関する。

【0005】本発明における単量体(A)は共重合体を液状とするための構成成分として使用され、上記一般式(A-1)で示されるものとして、例えば、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等がある。繰り返し単位が4~25、好ましくは5~22のポリオキシアルキレン鎖を有するアクリレートまたは対応するメタアクリレートを使用することにより効果的に共重合体の粘度を下げることができる。繰り返し単位3以下の場合、液状の樹脂が得られにくく、また26以上になると重合度が上がり、粘度が上がりすぎるため、造膜の際に専用の溶融システムが必要となり好ましくない。

【0006】また上記一般式(A-2)で示されるものとして、例えば、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、イコシル(メタ)アクリレート、ヘンイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メ

4

タ)アクリレート等の炭素数4~22のアルキル(メタ)アクリレートがあり、中でも炭素数8~20のアルキル基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。炭素数が3以下では液状の樹脂が得られにくく、また炭素数が23以上になると重合度が上がり、粘度が上がりすぎるため、造膜の際に専用の溶融システムが必要となり好ましくない。

【0007】単量体(A)は、2種以上組み合わせて用いることも可能である。またその成分量は共重合体である液状樹脂に対して30~95重量%、好ましくは35~85%であり、共重合体中の単量体(A)が35重量%、特に30重量%より少なくなると、液状樹脂組成物が造膜に必要な低粘度を保ち得なくなり、逆に85重量%、特に95重量%より多くなると、硬質な塗膜が得られなくなるため好ましくない。

【0008】本発明の単量体(B)及び単量体(C)はともに液状樹脂組成物に架橋成分を導入するために使用され、単量体(B)として、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸等の重合性不飽和カルボン酸、単量体(C)として、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルシナメート、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド、1,3-ブタジエンモノエポキシサイド等の重合性不飽和グリシジル、等が挙げられる。

【0009】単量体(B)および単量体(C)の使用量は共重合体である液状樹脂に対して5~70重量%、好ましくは、10~60重量%であり、共重合体中の(B)及び/または(C)成分が10重量%、特に5重量%より少なくなると、硬質な塗膜が得にくくなり、逆に60重量%、特に70重量%より多くなると液状樹脂の粘度が高くなり造膜困難となるため好ましくない。なお、本発明における造膜とは、印刷及び塗装などの方法により、紙、金属、プラスチック、セラミックス等によりなる基材上に、樹脂を厚さ0.1から100μmの塗膜に形成せしめることをいう。

【0010】本発明において、硬化した塗膜の耐水性や硬度、密着性などを調節するために、必要に応じて上記以外の重合性ビニル化合物(D)を使用できる。このような単量体(D)としては、スチレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン等の芳香族系ビニル化合物、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等の炭素数3以下のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ジアリルフタレート、ア

(4)

5

クリロニトリル、塩化ビニル等がある。

【0011】単量体(D)として、具体的には、アリルアルコール、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテルなどのアリルエーテル、4-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシメチルスチレン、ビニルフェニルメチルエーテル、ビニルフェニルエチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルエーテル、イソプロペニルフェニルエチルエーテル、ビニルフェニルメチルメチルエーテル、ビニルフェニルメチルエチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルメチルエーテル、イソプロペニルフェニルメチルエチルエーテルなどのスチレン系化合物、ビニルシクロヘキシルメチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエチルエーテル、イソプロペニルシクロヘキシルメチルエーテル、イソプロペニルシクロヘキシルエチルエーテル、ビニルシクロヘキシルメチルメチルエーテル、ビニルシクロヘキシルメチルエチルエーテル、イソプロペニルシクロヘキシルメチルメチルエーテル、イソプロペニルシクロヘキシルメチルエチルエーテルなどのビニルシクロヘキシル系化合物等

【0012】また、単量体(D)として、例えば、ビニル基を、 $-X-Y-Z-$ を結合基として、水酸基またはアルコキシ基を結合した化合物も使用できる。Xは直接結合または $-CH_2-$ 、 $-Q-CH_2-$ 、 $-Q-$ を表し、Qは、アルキル基などの置換基を有してもよい、フェニル基、ナフタレン基などの芳香族残基またはシクロヘキサン、デカリン、ノルボルナンなどの脂環式化合物などの残基を表す。また、Yは、直接結合または $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(OO)-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-SO_2-$ を表す。

【0013】Zは、直接結合または、アルキル基、水酸基などの置換基を有してもよいアルキレン基またはポリアルキレンオキシ基である。アルキレン基の炭素数は3以下、好ましくは2以下、また、ポリアルキレンオキシ基の繰り返し単位数は3以下、好ましくは1であり、上記範囲以上であると硬質な塗膜が得られ難くなる。従って、上記一般式(A-1)、(A-2)で表されるような長鎖のアルキル基またはアルキレンオキシ基を有する単量体(A)は好ましくない。

【0014】具体例としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-プロポキシエチル(メタ)アクリレート、3-プロポキシプロピル(メタ)アクリレート、2-プロポキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエ

6

チル(メタ)アクリレート、3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルイソプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、プロピルイソプロペニルエーテル、ブチルイソプロペニルエーテルなどのビニルエーテルなどであり、これらの群から複数用いても良い。

【0015】単量体(D)の使用量は共重合体である液状樹脂に対して0~20重量%であり、好ましくは0~15重量%である。使用量が20重量%以上であると硬化性が落ち、また粘度が高くなるため造膜しにくくなり好ましくない。

【0016】本発明における液状樹脂(E)は、本発明の液状樹脂組成物に適度な流動性を与えるとともに、重合溶媒として有機溶剤を加えることなしに容易に重合反応を進行させるための構成成分として使用され、さらに硬化時には単量体(A)ないし(D)の共重合体とともに硬化し塗膜の物性を低下させない。このためには、4~22、好ましくは6~20の繰り返し単位であるポリオキシアリキレン鎖を末端変成した化合物を使用することにより、効果的に液状樹脂組成物の粘度を下げることで、さらに硬化性も付与できる。繰り返し単位が3以下の場合、単量体(A)ないし(D)との相溶性が悪くなり、また22以上になると粘度が高すぎて重合度が上がりにくいため好ましくない。両末端はそれぞれ水素原子のほか、炭素数1~5のアルキル基、エポキシ基、アリル基、により変成される。

【0017】液状樹脂(E)の使用量は共重合体である液状樹脂100重量部に対して50~700重量部であり、好ましくは100~400重量部である。使用量が50重量部以下であると、重合中に反応が進みすぎゲル化してしまう。また700重量部以上であると、硬化性が落ち硬質な塗膜が得られないため好ましくない。

【0018】液状樹脂(E)として用いられる化合物として、例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールメチルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールエチルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールブチルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールプロピルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールメチルアリルエー

(5)

7

ル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールエチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールブチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールプロピルアリルエーテル、ポリエチレングリコールヘキサリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールジプロピルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールジペンチルエーテル等のポリエチレングリコール類、

【0019】ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールブチルグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールプロピルグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールヘキサグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルアリルエーテル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルアリルエーテル、ポリプロピレングリコールブチルアリルエーテル、ポリプロピレングリコールプロピルアリルエーテル、ポリプロピレングリコールヘキサリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルアリルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジプロピルエーテル、ポリプロピレングリコールジブチルエーテル、ポリプロピレングリコールジペンチルエーテル等のポリプロピレングリコール類等が挙げられる。

【0020】本発明の液状樹脂組成物は、重合開始前から重合終了まで適度な流動性を持つため、単量体(A)ないし(D)及び液状樹脂(E)を混合し、既知ラジカル重合開始剤を用いて加熱撹拌することにより容易に重合が進行し、液状樹脂組成物を製造することができる。この際、液状樹脂(E)は重合中には反応せずに残るが、造膜した後130℃～250℃に加熱することにより硬化し、十分硬質な塗膜を得ることができる。

【0021】共重合によるラジカル重合開始剤として、*
(試作例-1)

8

*特に限定はないが、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ラウロイル等の過酸化物系、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル等のアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸系開始剤などを使用できる。斯るラジカル重合開始剤の配合量は、全モノマー配合量に対し、0.01～5重量%が好ましく、さらに好ましくは0.1～3重量%である。得られた液状樹脂組成物中の高分子量成分のGPCで測定した数平均分子量(スチレン換算)は10,000～200,000となる。

【0022】本発明の液状樹脂組成物は、単量体(A)ないし(D)の共重合体および液状樹脂(E)からなり、実質的に無溶剤型樹脂として使用できる。しかしながら、造膜性を改良するために少量の水または有機溶剤などを配合してもよい。配合できる量としては液状樹脂に対して5重量%迄である。本発明の液状樹脂組成物には、硬化性を高めるため、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アクリルオリゴマー等の硬化性樹脂を配合してもよい。また、チタン白、各種の顔料等の着色剤、滑剤等を添加してもよい。

【0023】本発明の液状樹脂組成物の硬化特性を改良するために一般に使用される硬化触媒などを使用することができる。代表的な硬化触媒を例示すれば、p-トルエンスルホン酸、無水フタル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ギ酸、酢酸、イタコン酸、シュウ酸、リン酸、マレイン酸、及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩などである。本発明の液状樹脂組成物は、印刷および塗装などの方法により、紙、金属、プラスチック、セラミックス等よりなる基材上に、樹脂を厚さ0.1～100μmの厚さで造膜し、150～260℃で1～30分間加熱することにより硬質な塗膜を得ることができる。本発明の液状樹脂組成物は、塗料、インキ等の被膜形成材料、接着剤等の樹脂の他、相溶化剤、界面改質剤、顔料分散剤等としても利用できる。

【0024】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(試作例-1～11) 攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ml四つ口丸底フラスコに、下記の単量体、化合物等を仕込み、湯浴中でフラスコ内温度を65℃に昇温し6時間反応を続けた。得られた液状樹脂組成物をGPCで測定し、得られた高分子成分の数平均分子量(スチレン換算)及び、回転粘度計(RFS-II、レオメトリクス社製)を用いて、25℃における粘度測定値を表1に示す。

【0025】

(6)

	<i>g</i>	<i>10</i>
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	400 g
	(平均分子量 350, $n=2$, $m=6\sim7$)	
	メトキシテトラオキシエチレンメタアクリレート	40 g
	コハク酸 β -メタアクリロキシエチルモノエステル	10 g
	グリシジルメタクリレート	50 g
【0026】	アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	1 g
	(試作例-2)	
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	100 g
	(平均分子量 250, $n=2$, $m=4\sim5$)	
	メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	85 g
	コハク酸 β -メタアクリロキシエチルモノエステル	15 g
【0027】	AIBN	1 g
	(試作例-3)	
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	200 g
	(平均分子量 350, $n=2$, $m=6\sim7$)	
	メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	60 g
	コハク酸 β -アクリロキシエチルモノエステル	25 g
	メチルメタクリレート	15 g
【0028】	AIBN	1 g
	(試作例-4)	
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	400 g
	(平均分子量 400, $n=2$, $m=8$)	
	メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	40 g
	グリシジルメタクリレート	45 g
	メトキシジエチレングリコールメタアクリレート	15 g
【0029】	AIBN	1 g
	(試作例-5)	
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	200 g
	(平均分子量 350, $n=2$, $m=6\sim7$)	
	n -ブチルメタクリレート	80 g
	コハク酸 β -メタアクリロキシエチルモノエステル	20 g
【0030】	AIBN	1 g
	(試作例-6)	
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	200 g
	(平均分子量 350, $n=2$, $m=6\sim7$)	
	メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	50 g
	ラウリルメタクリレート	30 g
	コハク酸 β -メタアクリロキシエチルモノエステル	20 g
【0031】	AIBN	1.2 g
	(試作例-7)	
	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	200 g
	(平均分子量 350, $n=2$, $m=6\sim7$)	
	メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	60 g
	コハク酸 β -メタアクリロキシエチルモノエステル	20 g

(7)

	11 メトキシジエチレングリコールメタアクリレート	12 20 g
	AIBN	1 g

【0032】

(試作例-8)

ポリエチレングリコールジメチルエーテル	200 g
(平均分子量 350, n=2, m=6~7)	
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	80 g
メタアクリル酸	10 g
メチルメタクリレート	10 g
AIBN	1 g

【0033】

(試作例-9)

ポリエチレングリコールメチルアリルエーテル	200 g
(平均分子量 350, n=2, m=6~7)	
メトキシトリコサキシエチレンメタアクリレート	80 g
コハク酸β-メタアクリロキシエチルモノエステル	20 g
AIBN	1 g

【0034】

(試作例-10)

ポリエチレングリコールジアリルエーテル	200 g
(平均分子量 450, n=2, m=8~9)	
イコシルメタアクリレート	80 g
グリシジルメタクリレート	20 g
AIBN	1 g

【0035】

(試作例-11)

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル	200 g
(平均分子量 400, n=2, m=6~7)	
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	80 g
コハク酸β-メタアクリロキシエチルモノエステル	20 g
AIBN	1 g

【0036】(比較例-1) 攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、滴下ロート及びコンデンサーを備えた50℃ * 0ml四つ口丸底フラスコに、

ポリエチレングリコールメチルアリルエーテル	200 g
(平均分子量 400, n=2, m=6~7)	
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	20 g
コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル	80 g
AIBN	1 g

を仕込んで、湯浴中でフラスコ内温度を65℃に昇温 ※度センサー、滴下ロート及びコンデンサーを備えた50℃ し、反応させたところ、1時間後にゲル化した。 40 0ml四つ口丸底フラスコに、

【0037】(比較例-2) 攪拌装置、窒素導入管、温度※

ポリエチレングリコールジメチルエーテル	200 g
(平均分子量 350, n=2, m=6~7)	
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート	97 g
コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル	3 g
AIBN	1 g

を仕込んで、湯浴中でフラスコ内温度を65℃に昇温 し、6時間反応させた。得られた液状樹脂組成物をGPCで測定し、得られた高分子成分の数平均分子量(スチレン換算)及び、回転粘度計(RFS-II、レオメトリ

クス社製)を用いて、25℃における粘度測定値を表1に示す。

【0038】(比較例-3) 攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、滴下ロート及びコンデンサーを備えた50℃

(8)

13
0ml 四つ口丸底フラスコに、

ポリエチレングリコールジメチルエーテル
(平均分子量 350, n=2, m=6~7)
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート
コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル
メチルメタクリレート
AIBN

14
200 g
40 g
30 g
30 g
1 g

を仕込んで、湯浴中でフラスコ内温度を65℃に昇温し、6時間反応を続けた。得られた液状樹脂のGPCで測定した数平均分子量(スチレン換算)は32000、25℃での粘度は回転粘度計(RFS-II、レオメトリクス社製)の測定範囲以上であり、測定不能であった。*

*また、粘度が高すぎて0.5ミルのアプリケーションターでは塗工することができなかった。

【0039】(比較例-4)攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、滴下ロート及びコンデンサーを備えた50

0ml 四つ口丸底フラスコに、

ポリエチレングリコールジメチルエーテル
(平均分子量 350, n=2, m=6~7)
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート
コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル
AIBN

40 g
60 g
40 g
1 g

を仕込んで、湯浴中でフラスコ内温度を65℃に昇温し、反応させたところ30分後にゲル化した。

温度センサー、滴下ロート及びコンデンサーを備えた50
0ml 四つ口丸底フラスコに、

【0040】(比較例-5)攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、滴下ロート及びコンデンサーを備えた50

ポリエチレングリコールジメチルエーテル
(平均分子量 350, n=2, m=6~7)
メトキシノナオキシエチレンメタアクリレート
グリシジルメタクリレート
AIBN

800 g
80 g
20 g
1 g

を仕込んで、湯浴中でフラスコ内温度を65℃に昇温し、6時間反応を続けた。得られた液状樹脂のGPCで測定した数平均分子量(スチレン換算)は18000、★

★回転粘度計(RFS-II、レオメトリクス社製)を用いて測定した、25℃での粘度は200cpsであった。

【0041】

表1 液状樹脂の数平均分子量及び組成物の粘度

試作例	数平均分子量	粘度(cps)
1	21000	130
2	23000	3000
3	22000	20000
4	33000	650
5	22000	8000
6	35000	2400
7	28000	2400
8	24000	3300
9	23000	900
10	24000	2800
11	25000	2100
比較例2	22000	90
比較例3	19000	測定不能
比較例5	23000	40

【0042】(実施処方例-1~11、比較例2、3、5)試作例-1~11および比較例2、5で合成した液状樹脂組成物を、硬質アルミ板に垂らし、0.5ミルア

プリケーターを用いて造膜した。これを200℃の電気オーブンに入れ、15分間加熱し硬質な塗膜を得た。表2に、各試作例の液状樹脂組成物を用いて作製した塗膜

(9)

15

について測定した物性を示した。タックは指触により表面状態を確認し、耐溶剤性、耐沸水性はそれぞれメチルエチルケトン、沸騰水中に10分間浸漬させた後の状態*

表2 実施処方例1～8の結果

実施例	樹脂	タック	耐溶剤性	耐沸水性	付着性/%
1	試作 1	○	○	○	100
2	試作 2	○	○	○	100
3	試作 3	○	○	○	100
4	試作 4	○	○	○	100
5	試作 5	○	○	○	100
6	試作 6	○	○	○	100
7	試作 7	○	○	○	100
8	試作 8	○	○	○	100
9	試作 9	○	○	○	100
10	試作 10	○	○	○	100
11	試作 11	○	○	○	100
比較例	2	△	×	○	30
比較例	5	△	×	△	70

16

*を目視で確認した。また付着性は、セロテープによるゴバン目試験における膜残存率を示した。

【0043】(符号の説明)

○: タック無し(タック)、白化せず(耐溶剤性、耐沸水性)

△: 若干タックあり(タック)、白化(耐溶剤性、耐沸水性)

×: タックあり(タック)、浮きや剥がれがある(耐溶剤性、耐沸水性)

【0044】

【発明の効果】従来のオリゴマー領域の分子量を持った液状樹脂及び比較的分子量の液状樹脂からなる硬化性樹脂組成物が常温で造膜でき、なおかつ焼き付け時に溶剤の飛散がなくなる。また、溶剤がなくても合成反応が進行するため、脱溶剤の工程が省略でき、作業環境が大幅に改善される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 L 71/02

C 09 D 133/06

133/14

163/00

171/02

C 09 J 133/06

133/14

163/00

171/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L Q E

P G F

P J A

P L Q

J D D

J F M

J F P

J F W

C 08 L 71/02

C 09 D 133/06

133/14

163/00

171/02

C 09 J 133/06

133/14

163/00

171/02

L Q E

P G F

P J A

P L Q

J D D

J F M

J F P

J F W

(72) 発明者 川島 美紀

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内